УДК 532.6

МОДЕЛИРОВАНИЕ МИКРОПЛАЗМЕННЫХ ПРОЦЕССОВ НА ГРАНИЦЕ РАЗДЕЛА ЖИДКОСТЬ/ЖИДКОСТЬ В ГАЛЬВАНОСТАТИЧЕСКОМ РЕЖИМЕ

В.А. Мамаева, А.И. Мамаев

Институт физики прочности и материаловедения СО РАН. г. Томск
E-mail: aim@galore.tomsk.ru, atte@mail.tomsknet.ru
ООО "Техника и технология электрохимии"

Рассмотрено теоретическое моделирование начальных стадий возникновения микроплазменных процессов за счет изменения концентраций реагирующих веществ и напряженности электрического поля вблизи и на границе раздела двух жидких фаз в гальваностатическом режиме при высоковольтной поляризации границы раздела фаз.

Возникновение микроплазменных процессов на границе раздела двух жидких фаз при высоковольтной поляризации обнаружено совсем недавно [1]. Микроплазменные процессы – это сложные многостадийные процессы, состоящие из химических, электрохимических реакций, стадии микроплазменных разрядов, а также стадий массопереноса за счет диффузии, миграции, конвекции и концентрационной поляризации, усиливающихся при высоковольтной поляризации границы раздела жидких фаз. Всестороннее исследование сложных многостадийных процессов актуально как с теоретической, так и с практической точек зрения [2–5].

Принципиально новым в электрохимии является моделирование и изучение строения границы раздела двух жидких фаз при ее высоковольтной поляризации, описывающее состояние границы раздела под током, гидродинамику, концентрационные распределения реагирующих веществ, изменения напряженности электрического поля вблизи границы раздела и возбуждение на ней микроплазменных разрядов.

Для возбуждения микроплазменных процессов на границе раздела жидкость/жидкость необходимо выполнение, по крайней мере, трех условий:

– падение напряжения на границе раздела фаз должно быть достаточным для поляризации границы раздела фаз и протекания на ней электрохимических реакций;

– наличие барьерного слоя, то есть слоя вещества, находящегося или сформированного на границе раздела фаз и обладающего большим электрическим сопротивлением;
– напряженность электрического поля на границе раздела фаз, должна быть соизмерима с электрической прочностью барьерного слоя.

Рассмотрим распределение напряжения, подводимого к двум электродам, находящимся в разных не смешивающихся между собой жидкостях:

$$U = U_0 + U_V + IR_0 + IR_V + U_E, \qquad (1)$$

где U_0 – поляризация электрода в органической фазе, U_V – поляризация электрода в водной фазе, IR_0 – падение напряжения в органической фазе, IR_V – падение напряжения в водной фазе, U_E – поляризация границы раздела двух несмешивающихся жидкостей.

Если величины поляризации электродов U_0 и U_V малы, а это достигается при использовании электродов с большой поверхностью, и электроды располагаются вблизи поверхности раздела жидкостей, то основное падение напряжения от источника питания локализуется на границе раздела двух жидких фаз.

Экспериментально показано, что высоковольтная поляризация границы раздела двух жидких фаз приводит к движению поверхности раздела, протеканию химических и электрохимических реакций, как на электродах, так и на границе раздела жидких фаз, в результате которых изменяются концентрации реагирующих веществ $C(x)$ вблизи границы раздела фаз. Происходит истощение слоя по ионам, вступающим в химические или электрохимические реакции, или обогащение слоя вблизи границы раздела фаз за счет накопления продуктов реакции, что приводит к созданию барьерного слоя и, следовательно, возможности возбуждения микроплазменных процессов на границе раздела двух жидких фаз.

В данной работе представлена математическая модель высоковольтной поляризации границы раздела двух жидких фаз в условиях полубесконечной диффузии в гальваностатическом режиме.

$$\frac{\partial C}{\partial x}\Big|_{x=0} = \text{const}. \qquad (2)$$

При высоковольтной поляризации граница раздела двух несмешивающихся фаз находится в движении. На границе протекают электрохимические реакции, в гальваностатическом режиме ток на границе раздела постоянен.

В стационарном режиме:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = 0; \qquad (3)$$

$$D\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - V(x)\frac{\partial C}{\partial x} = 0; \qquad (4)$$

Граничные условия:

$$-SzFD\frac{\partial C}{\partial x}\Big|_{x=0} = i = \text{const}; \qquad (5)$$

$$C(\infty) = C^0. \qquad (6)$$

Поляризация границы раздела приводит к изменению поверхностного натяжения на границе раздела фаз. Тангенциальные составляющие силы приводят к движению самой границы раздела. Движение границы раздела в модели учтено линейной скоростью течения жидкости V. Поскольку жидкость имеет внутреннее трение (вязкость), то полагаем, что скорость перемешивания жидкости линейно уменьшается с увеличением расстояния от границы раздела фаз вглубь раствора и максимальна на границе раздела:

$$V_x = V_0 - ax; \qquad x \le \frac{V}{a}. \qquad (7)$$

Решение уравнения для распределения концентрации $C(x)$ реагирующих ионов вблизи границы раздела двух жидких фаз, полученное с использованием преобразования Лапласа с учетом условий (2–7), имеет вид:

$$C(x) = C_0 + \frac{i}{SzFD}\cdot\sqrt{\frac{D\pi}{2a}}\cdot\exp\left[\frac{V_0^2}{2aD}\right] + \frac{-i}{SzFD}\cdot\sqrt{\frac{D\pi}{2a}}\cdot\exp\left[\frac{V_0^2}{2aD}\right]\cdot\text{erf}\left[\frac{-V_0 + ax}{2aD}\right]. \qquad (8)$$

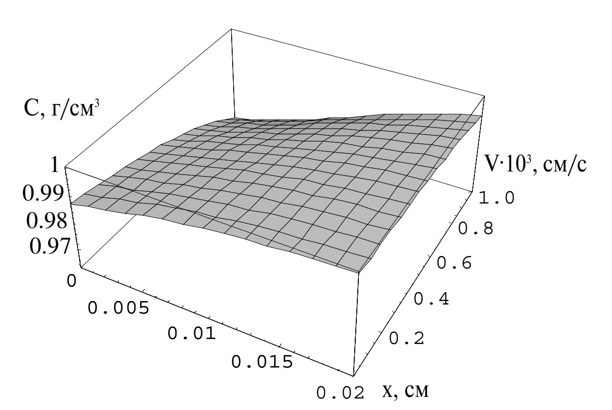


Рис. 1. *Зависимость изменения концентрации реагирующих ионов от расстояния до границы раздела фаз и скорости ее движения при условии, что концентрация ионов в объеме C_0 = 1 г/мл, коэффициент диффузии $D = 1\cdot10^{-5}$ см²/с, плотность тока i = –1 А/см², S = 1 см², F = 96500, z =1, a = 0,1, k = 1*

Математический анализ полученного уравнения показывает, что при высоковольтной поляризации границы раздела жидких фаз наблюдается уменьшение концентрации реагирующих ионов (истощение) вблизи границы раздела фаз, то есть чем меньше расстояние до границы раздела, тем меньше концентрация. С увеличением скорости движения границы раздела фаз область низких концентраций реагирующих веществ распространяется на более широкие слои жидкости вблизи границы раздела фаз (рис. 1). Напряженность электрического поля E в гальваностатическом режиме определяется соотношением:

$$-E=\frac{\partial U}{\partial x}=i/k\{C_0+\frac{i}{SzFD}\cdot\sqrt{\frac{D\pi}{2a}}\cdot\exp[\frac{V_0^2}{2aD}]+$$
$$\frac{-i}{SzFD}\cdot\sqrt{\frac{D\pi}{2a}}\cdot\exp[\frac{V_0^2}{2aD}]\cdot\mathrm{erf}[\frac{-V_0+ax}{2aD}]\}. \quad (9)$$

На рис. 2 представлены расчеты для напряженности электрического поля вблизи границы раздела фаз в зависимости от скорости движения жидкости и расстояния от границы раздела фаз при условии, что концентрация ионов в объеме C_0 = 1 г/мл, коэффициент диффузии $D = 1\cdot10^{-5}$ см^2/с, плотность тока i = 100 А/см^2, S = 1 см^2, F = 96500, z =2, a = 0,01, k = 0,015.

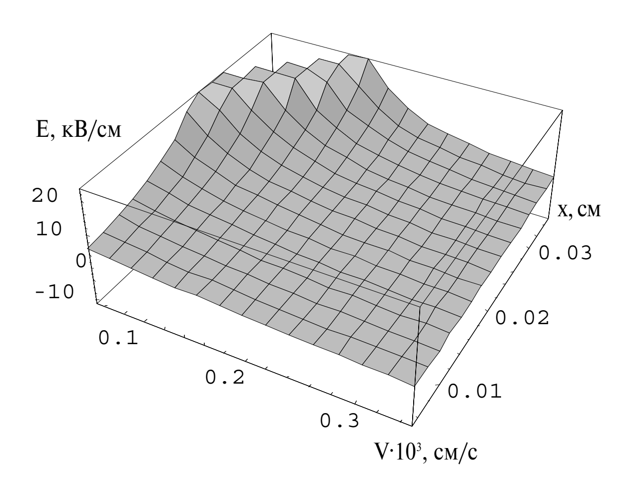


Рис. 2. *Зависимость напряженности электрического поля от расстояния до границы раздела двух жидких фаз и скорости ее движения*

Напряженность электрического поля увеличивается с уменьшением скорости движения границы раздела фаз и с увеличением расстояния от границы раздела фаз, при этом максимум напряженности электрического поля находится не на границе раздела фаз, а в объеме раствора вблизи границы раздела фаз, что подтверждается данными рис. 3.

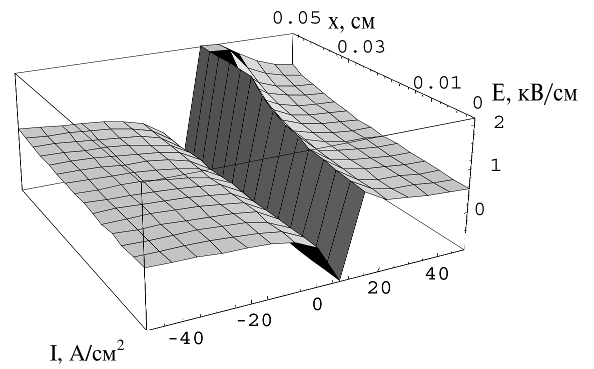


Рис. 3. *Зависимость напряженности электрического поля от плотности тока и расстояния от границы раздела фаз. Расчеты проведены при условии: C_0 = 1 г/мл, $D = 1\cdot10^{-5}$ см^2/с, S = 1 см^2, F = 96500, z = 2, a = 0,01, k = 0,015, V_0=0,0005 см/с*

На рис. 4 представлены результаты расчетов напряженности электрического поля в зависимости от плотности тока и вязкости жидкости, которую косвенно характеризует коэффициент "*a*" (чем больше вязкость жидкости, тем меньше величина коэффициента *a*).

Напряженность электрического поля тем выше, чем выше плотность тока и чем меньше вязкость жидкости, то есть чем выше коэффициент *a*. Величина максимума напряженности электрического поля уменьшается с увеличением вязкости.

С увеличением скорости движения границы раздела фаз область с высокой напряженностью электрического поля захватывает большие слои около границы раздела фаз. С увеличением вязкости (с уменьшением величины *a*) высокая напряженность электрического поля распространяется на более широкие слои жидкости.

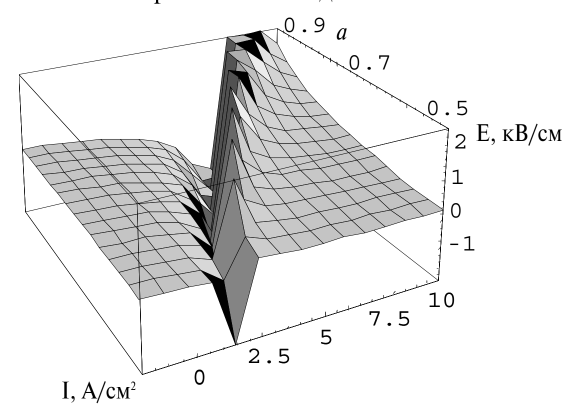


Рис. 4. *Зависимость напряженности электрического поля от плотности тока и вязкости жидкости при: C_0 = 1 г/мл, $D = 1\cdot10^{-5}$ см^2/с, S = 1 см^2, F = 96500, z = 2, k = 0,015, V_0=0,0005 см/с*

Величина напряженности электрического поля на границе раздела фаз сильно отличается от напряженности электрического поля в растворе.

Выводы

Предложенная модель объясняет возникновение барьерного слоя за счет изменений концентраций реагирующих веществ в процессе прохождения тока через границу раздела жидких фаз при высоковольтной поляризации ее в гальваностатическом режиме.

Максимальная напряженность электрического поля, достаточная для возбуждения микроплазменных разрядов, возникает не на самой границе раздела двух жидких фаз, как показывают расчеты, а в объеме раствора вблизи этой границы.

Таким образом, теоретически обосновано возбуждение микроплазменных процессов при высоковольтной поляризации границы раздела двух жидких фаз.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Пат. 2198025 Россия. МКИ G01N 27/26. Способ возбуждения микроплазменных разрядов на границе раздела двух жидких фаз / А.И. Мамаев, В.А. Мамаева. Заявлено 05.07.2001; Опубл. 10.02.2003, БИПМ № 4. – 11 с.: 5 ил.
2. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А. Введение в электрохимическую кинетику. – М: Высшая школа, 1975. – 416 с.
3. Красиков Н.Н. Влияние электрического поля на ионный состав водных растворов // Журнал физической химии. – 2002. – Т. 76. – № 3. – С. 567–568.
4. Мамаев А.И. Физико-химические закономерности сильноточковых импульсных процессов в растворах при нанесении оксидных покрытий и модифицировании поверхности. Автореф. дис. ... докт. хим. наук. – Томск, 1999. – 36 с.
5. Мамаева В.А., Мамаев А.И. Микроплазменные процессы на границе раздела жидкость/жидкость в потенциостатическом режиме // Известия Томского политехнического университета. – 2004. – Т. 307. – № 1. – С. 81–84.

УДК 669.28:54